（由本局填寫）

承辦人代碼：	A6 B6
大　　類：	
ＩＰＣ分類：	

本案已向：

國（地區）	申請專利，申請日期：	案號：	，☑有 □無主張優先權
日本	1999,5,10	特願平11-127983	

有關微生物已寄存於：　　，寄存日期：　　，寄存號碼：

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 1）

技術分野

本發明係有關於一種酚改質的松香酯之新穎製造方法，以及由該方法所製得之酚改質的松香酯及其用途。

背景技術

酚改質的松香酯係適合使用作為印刷墨水的結合劑。

習知，酚改質的松香酯係利用將松香類進行酚改質步驟與酯化步聚而製造的。一般而言，其係採用(1)將松香類以酚改質後再利用多價的醇類來將之酯化的方法，或者(2)將松香類係以多價醇酯化後再以酚改質的方法。又，第(1)與(2)的方法中之酚改質步驟係為，(a)一種將甲階酚醛樹脂(resol)化的酚樹脂有機溶劑溶液與松香類或松香類之多價醇酯，在 220-270℃混合加熱，而進行酚改質的方法，與(b)於 80-120℃下，在被熔融的松香類或松香類之多價醇酯中，投入酚類以及多聚甲醛，並在甲階酚醛樹脂催化劑存在下保溫一定時間後，昇溫至 200-250℃而進行酚改質的方法。

但是，在方法(a)的情況下，通常由於起始原料甲階酚醛樹脂化的酚樹脂製造時，會使用多量作為甲階酚醛樹脂化催化劑之如氫氧化鈣等不揮發性的金屬化合物，故在最終得到的酚改質的松香酯亦殘存多量的該化合物，使用其等不能有使人滿意之印刷墨水特能，且為了避免印刷墨水性能降低，必須要自所製得之甲階酚醛樹脂化的酚樹脂中去除殘餘的該化合物，為此，水洗步驟的操作就是不可或缺的。因此，水洗會使得含有該甲階酚醛樹脂化的酚樹脂

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 2）

之反應物的黏度降低，且為能容易地分離去除該經清淨過的水，甲階酚醛樹脂化的酚樹脂製造時必須使用有機溶劑。

又，在方法(a)的酚改質步驟中，由於使用上述甲階酚醛樹脂化的酚樹脂有機溶劑溶液，在該反應系統中，若該樹脂溶液有一次多量供給時，就會有有機溶劑突沸等危險性，且由於溶劑的蒸發氣化熱大，反應系統的溫度會降低，因而使得該樹脂溶液在反應系中不得不慢慢地加入，其結果係有製造時間長的缺點。又，由於必須使用該甲階酚醛樹脂化的酚樹脂，製造時須使用有機溶液或水洗步驟的設備、廢水處設備等，而有作業時間與設備費用增高等不利結果。

另一方面，方法(b)的情況下，酚改質步驟中，雖同時進行酚樹脂之階酚醛樹脂化，而可減少方法(a)中所具有之作業時間與設備費用增高等不利點，而在採用性上是較佳的。但是，酚由於有樹脂之自我縮合以及剩餘之甲醛會對松香加成反應等原因，而難以獲到一種具有屬於至今印刷墨水用之結合劑所要求性能的高分子量與高溶解性酚改質松香酯。

發明之揭示

本發明係為提供一種解決上述課題之新穎酚改質松香酯的製造方法。

本發明其它目的係為提供一種由上述製造方法所得到的酚改質松香酯。

本發明其它目的係為提供一種印刷墨水用的結合與印

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 3）

刷墨水，其等含有上述酚改質松香酯。

本發明其它的目的與特徵係可由下述的載記而清楚明白。

在松香類中使酚類、甲醛以及多價醇類起反應而製造酚改質的松香酯的方法中，本發明係提供一種酚改質的松香酯之製造方法，其特徵在於該松香類或該松香類之多價醇酯係與一在揮發性鹼基催化劑下所獲致之甲階酚醛樹脂化酚樹酯起反應。

又，本發明係提供一種由該方法所製得之酚改質松香酯。

再者，本發明係提供一種含有該酚改質松香酯之印刷水用的結合劑以及含有印刷墨水用之結合劑的印刷墨水。

本發明人為解決前述課題，而著眼於為酚改質松香酯原料成份之甲階酚醛樹脂化酚樹脂而銳意檢討，其結果發現為，針對前述方法(a)之酚改質步驟，特別是，藉由使用上述特定的甲階酚醛樹脂化酚樹脂，可利用比較簡單的設備且在短時間內製造出一種高分子量且對墨水用之溶液具高溶解性的酚改質松香酯。且所得到的酚改質松香酯係可適合作為一種具有改良之印刷適用性的印刷墨水用結合劑。

本發明係基於上述的見識所完成者。

在本發明的製造方法中，對於製造酚改質松香酯，必須使用甲階酚醛樹脂化酚樹酯，而有關酚改質步驟中的甲階酚醛樹脂化酚樹酯，係在揮發性鹼基催化劑存在下，且

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 4）

在必要時係在密閉加壓下，與酚類與甲醛起反應而得到的。如此，可得到下列各種優點。

即，上述甲階酚醛樹脂化酚樹酯由於不含有屬於習知甲階酚醛樹脂化催化劑之不揮發性金屬化合物，製造後之甲階酚醛樹脂化酚樹酯並不需要水洗作業。因此，該甲階酚醛樹脂化酚樹酯的製造在無溶劑下亦可進行。又，甲階酚醛樹脂化酚樹酯的製造係可在密閉加壓下進行，可防止甲醛或揮發性的鹼基催化劑散失到系統外，因而大幅縮短甲階酚醛樹脂化步驟的時間。再者，由於甲階酚醛樹脂化酚樹酯實質上並不含有溶劑，酚改質步驟中的該等樹脂的添加速率並不會受到限制，因而可大幅縮短酚改質步驟的時間。

以該甲階酚醛樹脂化酚樹酯作為原料成分所獲得的酚改質松香酯，除了具有上述製造上的優異性外，雖可能會造成殘存揮發性鹼基催化劑，但令人意外地的是在使用作為印刷墨水用的結合劑的情況下，具有比習知酚改質松香酯更優良的各種印刷合適性。因此，本發明可提供一種各種印刷適合性皆優良的印刷墨水。

在本發明，係於松香類或松香類之多價醇酯中，使特定之甲階酚醛樹脂化酚樹酯起反應，而製造出酚改質松香酯。

作為本發明之酚改質松香酯之原料的松香類是可使用各種松香，例如，膠松香(gum rosin)、木松香、吐魯(トール)油松香、蒸餾松香、氫化松香、聚合松香、不均齊化松

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 5 ）

香等。

本發明之甲階酚醛樹脂化酚樹酯之原料用酚類舉列來說可為酚、對辛酚、對壬酚、對癸酚、對丁酚、雙酚A、苯酚、對胺酚、對乙酚等。

又，屬於該甲階酚醛樹脂化酚樹酯之其它原料的甲醛，可使用多聚甲醛或甲醛水溶液。甲醛的使用量(多聚甲醛的情況下係換算成甲醛)係每1莫耳的酚類0.5至 3莫耳的程度。甲醛的使用量若少於0.5的情況下，會使所得到的酚改質松香酯的溶解性會變高，但殘餘過多酚類以及松香等未反應成分，且難有高分子量的傾向。又，超過3莫耳的情況下，所得到的酚改質松香酯係會高分子量化，但是會有溶解性差的傾向。由此等觀點來看，甲醛的使用量較佳是上限係在2.5莫耳以下，而下限在1.5莫耳以上。

本發明必須使用在揮發性鹼基催化劑存在下由酚類與甲醛反應而得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯。

用以得到該甲階酚醛樹脂化酚樹酯的反應條件係為，當使用揮發性鹼基催化劑作為催化劑時並無特別的限制，而該酚類之甲階酚醛樹脂化反應溫度較佳是在80-200℃。在未滿80℃的情況下，該甲階酚醛樹脂化反應速度顯著緩慢，而在超過200℃的情況下，該甲階酚醛樹脂化反應難以控制。由此等觀點考量，該甲階酚醛樹脂化反應溫度較佳是上限為160℃，而下限為 90℃。

在上述反應溫度區域中進行甲階酚醛樹脂化反應時，一般而言，由於甲醛氣化且反應生成水會沸騰，故所使用

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（6）

的反應容器較佳是耐壓的容器。又，該甲階酚醛樹脂化反應若在密閉加壓下進行，要防止酚類、甲醛、揮發性鹼基催化劑散失至系統外，反應溫度可增高，而反應時間可進一步的縮短。例如，在 1.0Mpa 的加壓條件且 180℃程度下是可以進行的，例如，習知需要數小時的反應僅要 5 分鐘即可完成。再者，由於高溫下樹脂的黏度降低，甲階酚醛樹脂化反應係適合在無溶劑下進行。在此情況下，由於本來就不想要的溶劑並不必要的，故可增高其收率，並進一步增加其經濟性。但是，甲階酚醛樹脂化並不禁止使用溶劑，若有必要，亦不妨使用適合的溶劑。

本發明中，作為原料成分的甲階酚醛樹脂化酚樹酯，若重量平均分子量過低，由之所製得之樹脂溶解性就低，若重量平均分子量過高，由之所製得之樹脂黏度就低，因此，是以 500-2500 的程度者為佳。

甲階酚醛樹脂化酚樹酯製造上所使用的揮發性鹼基催化劑，較佳是該等具有在 200℃以下沸點或分解溫度者。具體地說，舉列可為，例如，氨水溶液、六伸甲基四胺等氨發生物質；胺類可為甲胺、乙胺、丙胺、丁胺、戊胺、己胺、庚胺、辛胺、壬胺、癸胺、十一烷胺、十二烷胺、十三烷胺、十四烷胺、十五烷胺、十六烷胺等脂肪族第一級胺；二甲胺、二乙胺、二丙胺、二異丙胺、二丁胺、二戊胺等脂肪族第二級胺；三甲胺、三乙胺等脂肪族第三級胺；芳胺、二芳胺、三芳胺等等脂脂肪族不飽和胺；環丙胺、環丁胺、環戊胺、環己胺等環脂族胺；苯甲胺、二苯

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 7 ）

甲胺、三苯甲胺、二苯胺、三苯胺、α-萘胺、β萘胺等芳香族胺；其它單乙醇胺、二甲基胺乙醇、二乙醇胺、三乙醇胺等胺醇類。又，乙二胺等多價胺類；其它，吡啶類、哌啶類、哌嗪類、吡嗪類、苯胺類等亦可使。再者，上述各種化合物的與弱酸所構成的鹽，上述各種例示化合物的第四級銨鹽皆亦可使用。在其中，由催化劑活性、沸點、胺全性與操作性等觀點觀之，較佳係為三甲胺、二乙胺、三乙胺、單乙醇胺、二甲胺乙醇、二乙醇胺等。

該等揮發性鹼基催化劑的使用量係為，如後所述者，考量甲階酚醛樹脂化酚樹酯製造所需要的時間與得到的酚改質松香酯的諸特性中之殘存氮元素的量等，而作適當的決定。

該揮發性鹼基催化劑的使用量一般係為，每100份重量松香類或松香類的多價醇對20份重量以上。若未滿20份重量，則難以得到高分子的目標物質。另一方面，由成本觀之，該甲階酚醛樹脂化酚樹酯的使用量的上限通常係為，相對於100份重量松香類或松香類的多價醇，為200份重量以下。

又，屬於用來將松香酯化的成份之多價醇，其舉列來說可為丙三醇、二丙三醇、聚丙三醇、季戊四醇、二季戊四醇、二乙二醇、乙二醇、三羥甲基乙烷、三羥甲基丙烷等。多價醇的使用量為，(多價醇之OH當量)／(松香類COOH當量)之比較佳係為0.3-1.5的程度。此當量比若比0.3小，則難以得到高分子量之目標物，而當量比若超過

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 8 ）

1.5，則所得到的酚改質松香酯具有溶解度變差的傾向。由以上的觀點觀之，該多價醇使用量係為前述當量比在0.5-1.3的程度為佳。

本發明之酚改質松香酯的製造中，亦可使用之任意的成份係為二環戊二烯等石油類樹脂類；亞麻仁油、大豆油、桐油、篦麻油、菜子油、綿羊油、椰子油等油脂類；油酸、硬脂酸、月桂酸、異硬脂酸、二元酸等脂肪酸。此等任意成分的使用量較佳係相對於100份重量的松香類，為100份重量程度以下。

本發明可松香類中使甲階酚醛樹脂化酚樹酯與多價醇類起反應而製造酚改質松香酯，但較適宜採用的方法係為下列(1)松香類以甲階酚醛樹脂化酚樹酯來酚改質後，利用多價醇類來進行酯化的方法；(2)松香類以多價醇類起酯化反應而得到的松香類多價醇酯後，該酯類係以甲階酚醛樹脂化酚樹酯來進行酚改質的方法；(3)松香類、甲階酚醛樹脂化酚樹酯以及多價醇類同時加入而使之反應的方法。

上述酚改質松香酯的製造上的反應條件，並沒有特別的限制，可採用公知的條件。一般而言，松香類或松香類之多價醇酯的酚改質反應溫度通常在180-270℃的程度，而反應時間通常在3-8小時的程度。又，酯化步驟溫度通常在230-280℃的程度，而反應時間通常在10-16小時的程度。上述的酯化步驟，若有必要，亦可使用酯化催化劑。

所得到之本發明酚改質松香酯，相對比於以習知方法(a)所得到者，其作為印刷墨水用結合劑上發揮出較之為優

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（9）

而無較之為差的諸特性。又，依本發明之酚改質松香酯的製造，可容易地得到具有高分子量且高溶解性酚改質松香酯。

該酚改質松香酯諸特性值，在作為印刷墨水用結合劑的情況下，使用該結合劑所調製出之印刷墨水的耐乳化性與耐版污性等印刷適合性上，可達成相當大的影響作用，因此，並不需要慎重地快定之，而以下述的範圍係較佳的。

如，該酚改質松香酯的酸價係為 10-40mgKOH/g、較佳係為 15-30mgKOH/g。以聚乙烯換算出的重量平均分子量係為 1 萬至 50 萬，較佳是 2 萬-20 萬。軟化點(環球法)係為 140-190℃，較佳係為 150-180℃。

又，該酚改質松香酯中殘餘的氮元素量(以催化劑氧化變換之微量之全部氮元素分析法)，係為 10-1000ppm，較佳係為 30-500ppm。在此殘餘的氮元素量，係為源自於甲階酚醛樹脂化酚樹酯製造時所使用之揮發性鹼基催化劑，該揮發性鹼基催化劑就是以如此的形態殘存於該酚改質松香酯中，該揮發性鹼基催化劑亦可以任何的形態而結合於該酚改質松香酯之分子量中。

再者，該酚改質松香酯對石油系溶劑(沸點範圍 276-313℃，苯胺點 69℃的溶解性(25℃)係為 2 倍以上，較佳係為 5 倍以上。該等溶劑舉列來說可作為墨水用溶劑之「5 號溶劑」(日石三菱(株)，商品名)。有關溶解性的評價方法係以如下所示者進行。首先，該 0.1g 酚改質松香酯被取入試驗管中，其中加入 0.2g 的溶劑而在 180℃下加熱熔

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（10）

融後，冷卻至25℃。於此，若有必要的話，可追加該溶劑來進行，至生成混濁之時點作為終點。終點時顯示相對於0.1g酚改質松香酯所使用的溶劑總克量(g/g)。

前述諸特性值若不在該等範圍中的情況下，其若使用作為印刷墨水用結合劑，該印刷性能就變差，而不佳。

本發明所得到酚改質松香酯，較佳係可使用作為，例如，印刷墨水用的結合劑。使用此等結合劑的印刷墨水除了可特別地使用於膠版印刷外，其亦可使用於無水印刷、凸版印刷、照像凹版印刷。

在使用之本發明的酚改質松香酯來得到印刷墨水用結合劑的情況下，通常該松香酯係與石油系溶劑、乾性油或半乾性油一起加熱熔解，若必要的話，適當配合有凝膠化劑。而可調製出結合劑。又，當使用該印刷理水用結合劑，來調製出印尼墨水時，係可利用習知的方法，適當地配合各種已知顏料、非芳香族系溶劑號乾性油、耐摩擦性增強劑、乾燥劑等各種添加劑，而混合之為佳。

本發明之最佳實施態樣

以下舉出本發明的實施例，以更具體地說明本發明。各例中中使用的「份」以及「%」任一者皆以重量為基準。

比較製造例1

(沒有進行習知甲階酚醛樹脂化酚樹酯水洗步驟的製造例)

在設有一帶有攪拌機、水分離器之迴流冷卻器以及溫度計的反應容器中，加入4000份p-辛酚、1800份92%多聚甲醛以及2000份二甲苯，一邊使其昇溫，一邊加熱溶解

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（11）

直至60℃，而後加入作為甲階酚醛樹脂化催化劑之70份氫氧化鈣。而後，昇溫至90℃，使之反應4小時，因而得到平均分子量係為740之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物65%)。

比較製造例2

(有進行習知甲階酚醛樹脂化酚樹酯水洗處理的製造例)

在7500份比較製造例1所得到之甲階酚醛樹脂化酚樹酯中，加入定量的鹽酸，而使其內容物的pH係調整成約4。該等內容物係利用3000份溫水來水洗後，靜置2小時，而分離出油層，因而得到平均分子量係為745之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物65%)。

製造例1

(在加壓下製造甲階酚醛樹脂化酚樹酯之例子)

在設有一帶有攪拌機、內壓力計、水分離器之迴流冷卻器以及溫度計之耐1.2MPa耐壓反應容器中，加入4000份p-辛酚、1300份92%多聚甲醛，在密閉加壓下使得之一邊昇溫一邊加熱溶解直至80℃，而後加入作為甲階酚醛樹脂化催化劑之120份三乙胺。而後，昇溫直至140℃，使之反應5小時，因而得到平均分子量係為746之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物95%)。

製造例2

(在加壓下製造甲階酚醛樹脂化酚樹酯之例子)

在前述之耐壓反應容器中，加入4000份p-辛酚與1050份92%多聚甲醛，在密閉加壓下使得之一邊昇溫一邊加熱

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 12 ）

溶解直至 80℃，而後加入作為甲階酚醛樹脂化催化劑之 120 份三乙胺。而後，昇溫直至 125℃，使之反應 30 分鐘，因而得到平均分子量係為 755 之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)。

製造例 3

(在加壓下製造甲階酚醛樹脂化酚樹酯之例子)

在前述之耐壓反應容器中，加入 4000 份 p-辛酚與 1050 份 92%多聚甲醛，在密閉加壓下使得之一邊昇溫一邊加熱溶解直至 80℃，而後加入作為甲階酚醛樹脂化催化劑之 70 份三乙胺。而後，昇溫直至 125℃，使之反應 30 分鐘，因而得到平均分子量係為 782 之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)。

製造例 4

(在加壓下製造甲階酚醛樹脂化酚樹酯之例子)

在前述之耐壓反應容器中，加入 4000 份 p-辛酚與 1050 份 92%多聚甲醛，在密閉加壓下使得之一邊昇溫一邊加熱溶解直至 80℃，而後加入作為甲階酚醛樹脂化催化劑之 110 份二甲胺乙醇。而後，昇溫直至 90℃，使之反應 4 小時，因而得到平均分子量係為 715 之甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)。

各製備所得到之甲階酚醛樹脂化酚樹酯的重量平均分子量，以及甲階酚醛樹脂化酚樹酯製造時所需的反應時間與反應溫係顯示於第 1 表中。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 13 ）

表 1

	重量平均分子量	反應時間(分)	反應溫度(℃)
製造例 1	746	5	145
製造例 2	755	30	125
製造例 3	782	30	125
製造例 4	715	240	90
比較製造例 1	740	240	90
比較製造例 2	745	240	90

實施例 1

在設有一帶有攪拌機、水分離器之迴流冷卻器以及溫度計的反應容器中加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 230℃。而後，加入 170 份季戊四醇，而在均一混合的狀態下，加入作為酯化催化劑之 4 份氫氧化鈣，而後昇溫至 280℃。此時，在該反應下反應 8 小時，在其酸價係變得在 25mg KOH/g 以下的情況下，將之冷卻直至 25℃。而後，在同溫度下之 1100 份製造例 1 得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)以 4 小時的時間滴入其中，而後保溫一會兒，確定其其具有所定的樹脂黏度，因而得到酚改質松香酯。此酚改質松香酯，其酸價為 22mg KOH/g、重量平均分子量(聚苯乙烯換算)為 4.3 萬，軟化點(環球法)為 169℃，殘存的氮元素量(催化劑氧化變換法所得到的微量總氮元素分析法，使用的測定裝置：三菱化學(株)式會社製、商品名「TN-10 型」)為 200 ppm，而使用石油系碳氫溶劑(沸點範圍在 276-313℃，苯胺點為 69℃)之 5 號「溶劑」時其溶解性(25℃)係為 20 倍

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝 訂 線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 14 ）

以上。

實施例 2

在前述反應容器中，加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 250℃。而後，1050 份由製造例 2 所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)係以 3 小時間時滴入其中，而後加入 170 份丙三醇，並在 250℃下保溫。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應 8 小時，在確認其酸價係在 25 mgKOH/g 後，得到酚改質松香酯。

實施例 3

在前述反應容器中，加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 250℃。而後，1050 份由製造例 3 所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)係以 3 小時間時滴入其中，而後加入 170 份丙三醇，並在 250℃下保溫。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應 8 小時，在確認其酸價係在 25 mgKOH/g 後，得到酚改質松香酯。

實施例 4

在前述反應容器中，加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 250℃。而後，1050 份由製造例 4 所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)係以 3 小時間時滴入其中，而後加入 170 份丙三醇，並在 250℃下保溫。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應 8 小時，在確認其酸價係在

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（15）

25 mgKOH/g 後，就得到酚改質松香酯。

實施例 5

在前述反應容器中，加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 250℃。而後，加入 85 份季戊四醇與 10 份的丙三醇，而在均一混合的狀態下，昇溫至 285℃。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應 3 小時，在其酸價變成 80 mgKOH/g 時，冷卻至 250℃。而後，1200 份由製造例 2 所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 95%)係以 4 小時間時滴入其中，而後加入 80 份丙三醇，持續反應 6 小時的程度。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應 8 小時，在確認其酸價係在 25 mgKOH/g 後，就得到酚改質松香酯。

比較例 1

在前述反應容器中，加入 1800 份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至 230℃。而後，加入 170 份季戊四醇，而在均一混合的狀態下，加入 4 份作為酯化催化劑之氫氧化鈣，昇溫至 280℃。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在其酸價變成 25 mgKOH/g 以下時，冷卻至 250℃，再將 1600 份由比較製造例 1 所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物 65%)係以 12 小時間時滴入其中。在此期間，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在甲階酚醛樹脂化酚樹酯滴完後，保溫 1 小時，就得到酚改質松香酯。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（16）

比較例2

在前述反應容器中，加入1800份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至230℃。而後，加入170份季戊四醇，而在均一混合的狀態下，加入4份作為酯化催化劑之氫氧化鈣，昇溫至280℃。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在其酸價變成25 mgKOH/g以下時，冷卻至250℃，再將1600份由比較製造例2所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物65%)係以12小時間時滴入其中。在此期間，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在甲階酚醛樹脂化酚樹酯滴完後，保溫1小時，就得到酚改質松香酯。

比較例3

在前述反應容器中，加入1800份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至250℃。而後，將1530份由比較製造例1所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物65%)係以7小時間時滴入其中，而後加入170份丙三醇，並在該溫度下反應12小時，而得到酚改質松香酯。在此期間，使用帶有水分離器之迴流冷卻器，以進行二甲苯與水的回收。該松香酯，其酸價係為24mgKOH/g、軟化點為170℃、使用前述5號「溶劑」時其溶解性(25℃)為11.5倍，重量平均分子量65000。

比較例4

在前述反應容器中，加入1800份膠松香，在氮氣壓下使之一般加熱熔融一邊昇溫至230℃。而後，加入85份季

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（17）

戊四醇與10份的丙三醇均一混合，並昇溫至285℃。此時，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在該溫度下反應3小時，在其酸價變成80 mgKOH/g時，冷卻至250℃。而後，1600份由比較製造例2所得到的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(固形物65%)係以7小時間時滴入其中，而後加入80份丙三醇，持續反應6小時的程度。此期間，回收由帶有水分離器之迴流冷卻器所生成的生成水。在其酸價係在20 mgKOH/g以下時終止該迴流作用，在溫度下保溫短時間，確認其為所定的樹脂黏度時，就得到酚改質松香酯。

各實施例與比較例所得到的酚改質松香酯的各種特性及該等松香酯之製造時間係顯示於第2表中。

第2表

	酸價(mgKOH/g)	軟化點(℃)	重量平均分子量	殘存氮元素量(ppm)	溶解性(g/g)	製造時間
實施例1	22	169	43000	200	20<	18
實施例2	24	175	65000	120	12.2	16
實施例3	24	174	60000	100	14	16
實施例4	24	175	62000	150	12.0	16
實施例5	19	176	122000	160	20<	20
比較例1	22	170	44000	-	18	24
比較例2	22	172	43000	-	20<	24
比較例3	24	175	65000	-	11.5	24
比較例4	19	178	120000	-	20<	27

印刷墨水的調製

在180℃下，將43份之實施例1-5與比較例1-4所得到酚改質松香酯加熱溶解於20份亞麻仁油以及45份「AF溶劑6號」(日石三菱(株)製，商品，沸點範圍302-321℃

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 18 ）

的加水石油系碳氫溶劑，而得到清漆。對 100 份該清漆，加入 0.5 份乙醯乙酸乙酯二異丙酸鋁(川研ファインケミカル(株)製，商品「ALCH」，在 190℃下反應 1 小時，而得到凝膠清漆。使用該凝膠清漆，以下述的比例而以三個軋製機(roller mill)混合，而得到印刷墨水。

紅顏料	18 份
上述凝膠清漆	70-78 份
「AF 溶劑 6 號」	3-11 份
乾燥劑	1 份

基於上述配合量，而將之適當調整成黏值為 8.5± 0.5，流動值為 18± 0.5。

其等係分別使用「艷紅 6B」作為上記紅顏料，而環己烷甲酸鈷作為乾燥劑。

如下所示的，進行上述所得到的印刷墨水的性能試驗。

光澤：0.27ml 的墨水依 JIS K5701，而使用「RI 測試器」(石川島產業機械(株)製)，而在上等紙質的紙張上展開顏色。該經展開顏色的試料係在 25℃且大氣壓下乾燥 24 小時，而後依 JIS Z8741，而測定 60 度鏡面光澤(%)。

耐乳化性，3.9ml 的墨水在動的乳化試驗機(日本機器レオロジー(株)製)上展開顏色，在 200rpm 下，以 5ml/分速度給供純化，該墨水中的水份含量係利用紅外水分計量器來測定，而乳化率係依如下所示的算式而計算出。

乳化率(%)=[(墨水中所含的水重量/墨水中所含的水重量+墨水重量)x100

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（19）

耐霧性(misting)：25℃且經空調之室內中，將2.7ml墨水，塗佈於依JIS K5701所規定之墨水計量器之輥上，再以手動使之旋轉，而使墨水在輥上被均勻地開。將白紙保持在離輥10cm距離處，而使輥以1200rmp下旋轉2分鐘。在該白紙上所飛散出的墨水量，以下述的基準目視判定之。A：墨水完全不會飛散；B:墨水相當地飛散。其與實體印刷機同樣地係以飛散少量為佳。

乾燥性：0.27ml的墨水依據JIS K5701而使用「RI測試器」(石川島產業機械(株)製)，而在硫酸紙上展開顏色。該展開顏色面重疊硫酸紙，置於C型乾燥試驗機((株)東洋精製製作製)上，使紙用硫酸紙係呈外側的方式而捲繞於旋轉鼓上，使用重壓之齒輪，輕輕降至紙用的硫酸紙上，使鼓旋轉。該齒車的齒部相接觸，而在紙上沒有位移的時間作為乾燥時間(hr)。

耐版污性：使用輕型膠版 印刷機(リョビ一(株)製「2800CD」，直至造成水轉盤髒污之前，以轉動的態狀，進行1000張的印刷。而後，利用以下的基準，目視判定版被弄髒的情況。A：完全未被髒；B：有稍微被弄髒；C顯著地被弄髒。

上述各種性能的試驗結果，係如第3表所示者。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 20 ）

表 3

	光澤(%)	乳化率(%)	耐霧性	乾燥時間(hr)	耐版污性
實施例 1	70	40	B	5	A
實施例 2	60	38	A	4.5	A
實施例 3	61	40	A	4.5	A
實施例 4	60	42	A	4.5	A
實施例 5	75	30	A	4.5	A
比較例 1	35	65	A	4.5	C
比較例 2	62	52	B	5	A
比較例 3	58	40	A	4.5	B
比較例 4	70	35	A	4.5	A

由表 3 明顯可知，使用以習知金屬化合物催化劑下所製得之比較製造例 1 的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(未經洗淨處理)，來製得之比較例 1 酚改質松香酯，可被判定出使用其作為結合劑之印刷墨水性能，在光澤性、耐乳化性(乳化率)、耐版污性皆十分地差。又，使用以習知金屬化合物催化劑下所製得之比較製造例 2 的甲階酚醛樹脂化酚樹酯(經洗淨處理)，來製得之比較例 2 至 4 酚改質松香酯，在使用其作為結合劑之印刷墨水的性能上，亦無法令人十分滿意。對此，實施例 1 至 5 之本發明酚改質松香酯很明顯地在其使用作為結合劑之印刷墨水的性能上是十分優良的。

依據本發明的製造方法，作為原料之甲階酚醛樹脂化

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

五、發明說明（ 21 ）

酚樹酯的製造時間 大幅縮短，且甲階酚醛樹脂化反應係可在無溶劑下進行。又，依據本發明方法，酚改質松香酯的製造設備簡化，且該等酯類的製造時間大幅縮短。又，本發明的酚改質松香酯，雖具有與習知方法的酚改質松香酯相同的樹脂常數，但作為結合時卻發揮出優良的性能。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）

裝 訂 線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

公告本

申請日期	89.5.9
案號	89108840
類別	C08G8/34, C09D11/10

（以上各欄由本局填註）

91.7.19 修正補充

A4
C4

526227

第89108840號
專利申請案

發明 ~~新型~~ 專利說明書

修正頁
91年7月19日

一、發明 ~~新型~~ 名稱	中文	酚改質松香酯之製造方法及由此方法製得之酚改質松香酯
	英文	METHOD FOR PREPARING PHENOL-MODIFIED ROSIN ESTER AND PHENOL-MODIFIED ROSIN ESTER THEREFROM
二、發明 ~~創作~~ 人	姓名	(1) 佐野義和 (2) 當麻逸樹
	國籍	日本
	住、居所	(1) 日本國大阪府四條畷市清瀧中町22-22 (2) 日本國奈良縣高市郡明日香村阿部山368-4
三、申請人	姓名（名稱）	日商・荒川化學工業股份有限公司
	國籍	日本
	住、居所（事務所）	日本國大阪市中央區平野町一丁目三番7號
	代表人姓名	石部修平

裝 訂 線

91.7.19 修正補充
A5
B5

四、中文發明摘要（發明之名稱：　酚改質松香酯之製造方法及由此方法製得之酚改質松香酯　）

在松香類中使酚類、甲醛以及多價醇類起反應而製造酚改質的松香酯的方法中，本發明係提供一種酚改質的松香酯之製造方法，其特徵在於該松香類或該松香類之多價醇酯係與在揮發性鹼基催化劑下所獲致之甲階酚醛樹脂化酚樹脂起反應。又，本發明亦提供由該製造方法所獲得的酚改質松香酯。再者，本發明亦提供包含有該酚改質松香酯之印刷墨水用結合劑以及含有該印刷墨水用結合劑之印刷墨水。

英文發明摘要（發明之名稱：　METHOD FOR PREPARING PHENOL-MODIFIE ROSIN ESTER AND PHENOL-MODIFIED ROSI ESTER THEREFROM　）

The present invention provides a method for preparing a phenol-modified rosin ester by reacting rosin with phenol, formaldehyde and polyhydric alcohol, the method characterized by reacting the rosin or polyhydric alcohol ester of the rosin with a resolated phenol resin which is obtainable in the presence of a volatile basic catalyst. The present invention also provides a phenol-modified rosin ester obtainable by said method. Further the present invention provides a binder for printing inks containing said phenol-modified rosin ester and a printing ink containing said binder for printing inks.

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁各欄）

裝　訂　線

經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

第 89108840 號專利申請案 申請專利範圍修正本 91 年 7 月 19 日

1. 一種酚改質松香酯之製造方法，其係包含在松香類中使酚類、甲醛以及多價醇類起反應而製造酚改質的松香酯，其特徵在於該松香類或該松香類之多價醇酯係與在胺類之揮發性鹼基催化劑下所獲致之甲階酚醛樹脂化酚樹脂起反應。

2. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該甲階酚醛樹脂化酚樹脂係為在 80-200℃下與甲醛起反應而得者。

3. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該酚類與該甲醛係在密閉加壓下起反應。

4. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該甲階酚醛樹脂化酚樹脂係為 1 莫耳酚類對 0.3-5 莫耳甲醛反應所獲得者。

5. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該松香係為至少一種選自於下述物質組成之組群：膠松香、木松香、吐魯（トール）油松香、蒸餾松香、加水松香、聚合松香及歧化松香。

6. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該酚改質松香酯係為在松香類中使甲階酚醛樹脂化酚樹脂起反應後，再於其中使多價醇類起反應而得的。

7. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該酚改質松香酯係為在松香類中多價醇類起反應而得松香之多價醇酯後，再於其中使甲階酚醛樹脂化酚樹脂起反應而

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
線
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製

六、申請專利範圍

得者。

8. 如申請專利範圍第 1 項之製造方法，其中該松香類或松香類多價醇酯與甲階酚醛樹脂化酚樹脂之反應溫度，係為 180-270℃。

9. 一種酚改質松香酯，其係以如申請專利範圍第 1 項之製造方法製得者，其中該酚改質松香酯之酸價為 10-40 mg/KOH/g，以聚苯乙烯換算出的重量平均分子量為 10000-500000，軟化點（環球法）為 140-190℃，源自於該胺類之揮發性鹼基催化劑的殘餘氮元素含量（其利用催化劑氧化變換法之微量全氮元素分析法來測定）為 10-1000 ppm。

10. 如申請專利範圍第 9 項之酚改質松香酯，其對於該石油系碳氫類溶劑（沸點範圍 276-313℃，苯胺點 69℃）的溶解性（25℃）係為 2 倍以上。

（請先閱讀背面之注意事項再填寫本頁）
裝
訂
經濟部智慧財產局員工消費合作社印製